

Q61743

UDAGAWA

別紙添付の曹類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

JAPANESE GOVERNMENT

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日 Date of Application:

2000年 6月22日

出 願 番 号 Application Number:

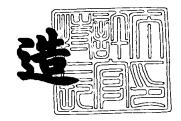
特願2000-188214

出 顧 人
Applicant (s):

昭和電工株式会社

2001年 2月23日

特許庁長官 Commissi ner, Patent Office 及川耕



特2000-188214

【書類名】 特許願

【整理番号】 11H120119

【提出日】 平成12年 6月22日

【あて先】 特許庁長官 殿

【国際特許分類】 H01L 33/00

【発明の名称】 I I I 族窒化物半導体発光素子

【請求項の数】 8

【発明者】

【住所又は居所】 埼玉県秩父市大字下影森1505番地 昭和電工株式会

社 総合研究所 秩父研究室内

【氏名】 宇田川 隆

【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】

【識別番号】 100064908

【弁理士】

【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】 100108578

【弁理士】

【氏名又は名称】 高橋 韶男

【選任した代理人】

【識別番号】 100089037

【弁理士】

【氏名又は名称】 渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【弁理士】

【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【弁理士】

【氏名又は名称】 鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】 100107836

【弁理士】

【氏名又は名称】 西 和哉

【選任した代理人】

【識別番号】 100108453

【弁理士】

【氏名又は名称】 村山 靖彦

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 008707

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9704938

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 III族窒化物半導体発光素子

【特許請求の範囲】

【請求項1】 単結晶基板上にリン化硼素(BP)系緩衝層を介して設けられた窒化リン化ガリウム($GaN_{1-X}P_X:0< X<1$)単結晶層を含む発光部構造を具備してなることを特徴とする III族窒化物半導体発光素子。

【請求項2】 リン化硼素系緩衝層が非晶質であることを特徴とする請求項 1に記載の III族窒化物半導体発光素子。

【請求項3】 リン化硼素系緩衝層が非晶質と結晶質の積層構造からなることを特徴とする請求項1に記載の III族窒化物半導体発光素子。

【請求項4】 発光部構造が窒化リン化ガリウム単結晶層を含むシングルへ テロ接合構造であることを特徴とする請求項1に記載の III族窒化物半導体発光 素子。

【請求項5】 発光部構造が窒化リン化ガリウム単結晶層を含むダブルヘテロ接合構造であることを特徴とする請求項1に記載の III族窒化物半導体発光素子。

【請求項6】 リン化硼素系緩衝層と窒化リン化ガリウム単結晶層との格子 ミスマッチ度が±1%以下であることを特徴とする請求項1に記載の III族窒化 物半導体発光素子。

【請求項7】 リン化硼素系緩衝層と窒化リン化ガリウム単結晶層との格子ミスマッチ度が±0.4%以下であることを特徴とする請求項6又は請求項4若しくは請求項5に記載の III族窒化物半導体発光素子。

【請求項8】 リン化硼素系緩衝層がリン化硼素(BP)から構成され、発 光部構造中の窒化リン化ガリウム単結晶層のリン(P)組成比が1%以上5%以 下であることを特徴とする請求項1又は請求項4から請求項7のいずれかに記載 の III族窒化物半導体発光素子。

【発明の詳細な説明】

[0001]

【発明の属する技術分野】

本発明は、シリコン(Si)等の基板表面上にリン化硼素(BP)系緩衝層を介して設けられた窒化リン化ガリウム($GaN_{1-X}P_X:0< X<1$)単結晶層を含んでなる発光部構造を備えた III族窒化物半導体発光素子に関する。

[0002]

【従来の技術】

青色帯或いは緑色帯の発光を呈する III族窒化物半導体発光素子は、例えばサファイア($\alpha-A1_2O_3$)単結晶基板上に、有機金属熱分解気相成長(MOCVD)法等の成長手段を利用して堆積された窒化ガリウム(GaN)結晶層を一構成要素とする積層構造体から構成されている。積層構造体には発光の機能を担う発光部構造が具備されている。従来より、発光部構造は窒化インジウム・ガリウム($Ga_YIn_{1-Y}N:0< Y \le 1$)からなる発光層と、窒化アルミニウム・ガリウム・インジウム(A1GaInN)系結晶層からなるp形或いはn形クラッド層とから構成されるpn接合型へテロ(hetero)構造とするのが一般的である。

[0003]

図5はA1GaInN系結晶層からなる従来のpn接合型ダブルヘテロ(double hetero: DH)接合の発光部構造42を具備した発光素子(LED)100の積層構造体の構成を例示する断面模式図である。従来の積層構成に於いて、発光部構造42は例えば、n形窒化アルミニウム・ガリウム(A1 $_Z$ Ga $_{1-Z}$ N:0 \le Z \le 1)結晶層からなる下部クラッド層103と、n形窒化インジウム・ガリウム(Ga $_Y$ In $_{1-Y}$ N)からなる発光層104と、p形窒化アルミニウム・ガリウム(A1 $_Z$ Ga $_{1-Z}$ N:0 \le Z \le 1)からなる上部クラッド層105とから構成されている(特開平6-260682号公報参照)。また、発光部構造42を構成する103~105の各機能層は、これらの機能層の成膜温度よりも低温で形成された緩衝層、いわゆる、低温緩衝層102を介在させて堆積されるのが通例である(特開平4-297023号公報参照)。サファイアの基板101上に設けられたIII族窒化物半導体結晶層の積層構造体にあって、低温緩衝層102は窒化アルミニウム・ガリウム(A1 $_Z$ Ga $_{1-Z}$ N:0 \le Z \le 1)から構成されるのが一般的である(特開平6-151962号公報参照)。

[0004]

低温緩衝層102は、サファイアの基板101とA1_ZGa_{1-Z}N結晶の下部クラッド層103との格子のミスマッチ (mis - match)を低減して、転位等の結晶欠陥の密度が小さい良質の III族窒化物単結晶層を得ることを主目的として設置されている。特に、低温緩衝層102を窒化ガリウム (GaN) から構成し、低温緩衝層102の成膜温度を越える高温で形成したGaN層から下部クラッド層103を構成し、発光層104を窒化ガリウム・インジウム混晶相から構成する従来例が知られている (特開平6-216409号公報参照)。

また、図5に示す従来の発光素子では、基板101が絶縁性のサファイアであるため下部クラッド層103の一部を切除してn型オーミック電極107を設けなければならない。p型オーミック電極106は導電性の上部クラッド層105に設けてある。

[0005]

【発明が解決しようとする課題】

しかしながら、約13.8%の大きに及ぶサファイア基板と低温緩衝層をなす GaN層とのミスマッチから(「日本結晶成長学会誌」、第15巻、第3&4号(1989年1月25日発行)、74~82頁参照)、連続性のある低温緩衝層 が安定して得られ難いのが現状である。膜の連続性の欠如により低温緩衝層に部分的に存在する不連続な部所、即ち、サファイア基板の表面が露呈している領域では、六方晶GaNのc軸方向への成長が優勢となる。これにより発生するGaNの柱状結晶の合体を起点として発生する転位は上層のGaN層を経由してGaInN発光層に伝搬し、発光層の結晶品質を劣化させるのが問題となっている。即ち、GaN低温緩衝層とその上にGaN層を介してGaInN発光層を積層させる上記の従来の積層構成では、低温緩衝層の不連続性に起因して発生する転位 等の結晶欠陥の伝搬により良質のGaInN系発光層が成膜できず、従って、特にレーザダイオード(LD)では優れた動作信頼性や素子寿命を有する III族窒化物単結晶層からなる発光部構造を安定して構成できないことが問題となっている。

[0006]

本発明は上記の従来技術の欠点に鑑みなされたもので、基板結晶との大きなミ

スマッチに拘わらず、基板表面を均等に被覆できる連続性を有し、転位の発生を 抑制できる緩衝層を提供する。また、上記緩衝層上に堆積すべき転位等の結晶欠 陥密度の小さい、結晶性に優れた III族窒化物単結晶層の構成を提供するもので ある。

[0007]

【課題を解決するための手段】

即ち、本発明の III族窒化物半導体発光素子は、単結晶基板上にリン化硼素(BP)系緩衝層を介して設けられた窒化リン化ガリウム(GaN_{1-X}P_X:0<X<1)単結晶層を含む発光部構造を具備してなる III族窒化物半導体発光素子とした。

リン化硼素系緩衝層を使用することにより、基板と窒化リン化ガリウム系発光 部構造との結晶の格子不整合を解消し、結晶性に優れた窒化リン化ガリウム系発 光部構造を形成することが出きるので、高輝度の発光素子が得られる利点を有す る。

[0008]

また、本発明の III族窒化物半導体発光素子は、前記BP系緩衝層が非晶質であるものとした。

BP系緩衝層を低温で成長させて非晶質とすることにより、広範囲な格子定数 を有する基板にも対応できる効果を有する。

[0009]

また、本発明の III族窒化物半導体発光素子は、前記BP系緩衝層が非晶質と 結晶質の積層体からなるものであっても良い。

基板との界面近傍は非晶質のBP系緩衝層とし、その上の発光部構造近傍に結晶質のBP系緩衝層を設ければ、より結晶性の良い窒化リン化ガリウム系発光部構造が得られ易い利点がある。

[0010]

さらに、本発明の III族窒化物半導体発光素子は、前記発光部構造が窒化リン 化ガリウム単結晶層を含むシングルヘテロ接合構造であるものが利用できる。

発光部分の結晶性が良くなるので、簡単な構造の発光部構造でも高輝度の発光

素子が得られる利点を有する。

[0011]

また、本発明の III族窒化物半導体発光素子は、前記発光部構造が窒化リン化 ガリウム単結晶層を含むダブルヘテロ接合構造であっても良い。

ダブルヘテロ接合構造とすることにより、さらに高輝度の発光素子が得られる 利点を有する。

[0012]

本発明のIII族窒化物半導体発光素子は、前記BP系緩衝層と前記窒化リン化ガリウム単結晶層との格子ミスマッチ度を±1%以下とするのがよい。

特に、前記BP系緩衝層と前記窒化リン化ガリウム単結晶層との格子ミスマッチ度を±0.4%以下とするのが好ましい。

[0013]

リン化硼素系緩衝層と窒化リン化ガリウム系発光層とは、リン組成を制御する ことにより互いの格子定数を限りなく近づけることが可能であり、格子ミスマッ チ度を小さくするほど結晶欠陥の少ない良質なエピタキシャル結晶層が得やすく なり、発光素子の高輝度化に寄与するからである。

[0014]

また、本発明のIII族窒化物半導体発光素子は、リン化硼素系緩衝層をリン化硼素(BP)で構成し、発光部構造中の窒化リン化ガリウム単結晶層のリン(P)組成比を、1%以上5%以下とするのが好ましい。

緩衝層と発光部との格子ミスマッチ度が1%以下となり、高輝度発光素子が得られるからである。

[0015]

【発明の実施の形態】

本発明のIII族窒化物半導体発光素子の発光部構造は、単結晶材料からなる基 板の表面上に形成する。

基板は、単結晶材料であれば導電型はn形またはp形のいずれであっても良い。基板の導電性を利用して、正極または負極の何れかのオーミック電極が基板の一表面に形成できて、LEDが簡便に作製できるからである。例えば、サファイ

ア等の絶縁性単結晶材料よりもシリコン(Si)及びリン化ガリウム(GaP)等の立方晶単結晶、炭化珪素(SiC)やペロブスカイト型の酸化物単結晶などが基板として好適に利用できる。特に、明瞭な劈開性を呈するダイヤモンド結晶構造型のn形或いはp形のシリコン単結晶は基板として好適に利用できる。(100)-シリコン単結晶を基板とすれば劈開を利用して簡易に個別素子に分割できて有利である。

[0016]

単結晶基板表面上に設ける緩衝層はリン化硼素(BP)系材料から構成する。 BP系材料とは、少なくとも、硼素(B)とリン(P)とを構成元素として含有しているものを云う。 BP系材料には、リン化硼素(BP)に加え、窒化リン化硼素(BP_MN_{1-M} : 0 < M < 1)等が例示できる。これらのBP < R < M > > R

[0017]

本発明では、BP系材料からなる緩衝層を介して窒化ガリウム(GaN)とリン化ガリウム(GaP)の混晶である窒化リン化ガリウム($GaN_{1-X}P_X$: 0 < X < 1)単結晶層を積層させる。窒化リン化ガリウム($GaN_{1-X}P_X$: 0 < X < 1)はリン組成比(X)を調整することにより、緩衝層をなすリン化硼素系材料との格子整合が達成されるため、特に、結晶性に優れた単結晶層が得られることに依る。ここで、関亜鉛鉱結晶型のリン化ガリウム(GaP)の格子定数は5.450オングストローム(Å)である(末松 安晴著、「光デバイス」 平成9年5月15日、(株)コロナ社発行、初版第8刷、28頁参照)。一方、立方晶の窒化ガリウム(GaN)の格子定数は4.510Åである(赤崎 勇編著、「III族窒化物半導体」1999年12月8日、(株)培風館発行、初版、169頁、表9.1参照)。従って、ベガード(Vegard)則(永井 治男他共著、「III-V族半導体混晶」 昭和63年10月25日、(株)コロナ社発行、初版第1刷、27~31頁参照)により導出される如く、リン組成比を約3%($X \leftrightharpoons 0$.03)とした $GaN_{0.97}P_{0.03}$ の格子定数は4.538Åとなり、緩衝

特2000-188214 .

層を構成するリン化硼素(格子定数:4.538Å)と格子整合する。即ち、BP緩衝層上に積層された $GaN_{0.97}P_{0.03}$ 層は、緩衝層との格子整合性が保たれるから、良好な結晶性を有する単結晶層となる利点がある。

また、例えば、窒素組成比を 2% (M=0.02) とする窒化リン化硼素 ($BP_{0.98}N_{0.02}$ 、格子定数:4.520Å) からなる緩衝層上には、良質の窒化リン化ガリウム ($GaN_{0.99}P_{0.01}$ 、格子定数:4.519Å) 単結晶層が積層できる。

[0018]

窒化リン化ガリウム単結晶層は、BP系緩衝層の場合と同じく、MOCVD法、ハロゲン、ハイドライド気相成長法等により形成できる。その際、BP系緩衝層と $GaN_{1-X}P_X$ 単結晶層との導電形は同一となる様にするのが好適である。結晶性に優れた $GaN_{1-X}P_X$ 層は、発光強度の向上をもたらす単一異種 (sing le hetero) 接合構造或いは二重異種 (double hetero) 接合構造の発光部を構成するための一構成層として都合良く利用できる。例えば、pn接合型ダブルヘテロ接合構造の発光部をなすクラッド層として有効に利用することができる

[0019]

 $GaN_{1-X}P_X$ (0<X<1) 層をクラッド層として発光部を構成するに際しては、リン組成比を発光波長に相応する遷移エネルギーよりも大きな禁止帯幅を与える組成比に設定する必要がある。例えば、波長450nmの青色発光に相応する遷移エネルギーは約2. 75e Vである。また、波長520nmの緑色発光に相応する遷移エネルギーは約2. 38e Vである。従って、青色発光をもたらす発光層については約2. 8e V以上の禁止帯幅を与えるリン組成比(X)を、また、緑色発光をもたらす発光層にあっては約2. 4e V以上の禁止帯幅を与えるリン組成比(X)を有する $GaN_{1-X}P_X$ (0<X<1) からクラッド層を構成する必要がある。 $GaN_{1-X}P_X$ の非線系的変化からして(Appl. Phys. Lett. , Vol. 60、No. 20 1992、 $2540\sim2542$ 頁参照)、クラッド層として適するのは、例えば青色や緑色発光をもたらす発光層についてはリン組成比(X)を約5% (X \le 0. 05) 以下とする $GaN_{1-X}P_X$ である。特に、青色、緑色発

光をもたらす発光層に対するクラッド層として好適に利用できるのは、リン組成比(X)を3%以下とするG a N_{1-X} P_X である。

[0020]

BP系緩衝層はアズグローン (as - grown) 状態で非晶質 (amorphous) を主体として構成されているのが最適である。非晶質を主体として構成されている緩衝層は、基板と緩衝層上の $GaN_{1-X}P_X$ (0< X<1) 結晶層等との間の格子ミスマッチを効率的に緩和するに効果を奏するからである。BP系材料は、後述するように低温で成膜すれば、基板の格子定数の影響をあまり受けることなく、非晶質で成膜することができる。

格子のミスマッチ度 (Δ :単位%) は次の関係式 (1) をもって表すこととする。

 $\Delta (\%) = \{ (A-As) / As \} \times 100 \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot \cdot (1)$

関係式(1)で記号Asは被堆積層(下地層)の格子定数を、また、記号Aは該下地層の上に堆積させた層の格子定数である。

例えば、基板とするシリコン単結晶(As:5.431Å)とそれを被堆積層として成長させた結晶質のBP (A:4.538Å)層との、シリコン単結晶を基準とした格子ミスマッチ度 (Δ) は-16.4%の大きに達する。また、基板をGaP単結晶(As:5.450Å)とした場合、GaP基板とBP緩衝層との格子ミスマッチ度 (Δ) は=-16.7%となる。しかしながら、非晶質のBPから緩衝層を構成すれば、約16%から約17%の大きな格子ミスマッチが存在する場合にあっても、そのミスマッチを緩和してなおかつ、表面の平坦性に優た堆積層が得られる。しかも、堆積層の層厚が比較的に薄い、例えば0.2μm程度の薄膜であっても、連続性のある堆積層が成膜できる。これは本発明者の見識に依れば、緩衝層を構成するBP系材料と基板との格子ミスマッチが大きな場合にあっても、BP系材料がその基板表面を間断無く被覆するのに優れた材料であることによっている。従って、本発明では、特に緩衝層は非晶質のBP系材料から構成することが好ましい。

[0021]

アズーグローン状態で非晶質のBP系材料からなる緩衝層は、前記のMOCV

D法、ハロゲンまたはハイドライド気相成長法に於いて、成膜温度をおおよそ約250℃から約550℃の低温とすることにより得られる。特に、約300℃から約400℃の温度が適する。緩衝層が非晶質体から構成されているか否かは、例えば通常のX線回折分析法或いは電子線回折法等の手段により知ることができる。緩衝層が非晶質を主体として構成されている場合、X線回折パターンには回折ピークは殆ど出現しない。アズーグローン状態で非晶質層であっても、緩衝層の成長温度を越える高温環境下に曝されると、例えば該緩衝層上により高温で他の層を成膜する際には、単結晶基板との接合界面近傍にある該非晶質緩衝層は、基板の単結晶材料の格子配列を受け継ぎつつ単結晶化する(特開平10-22224号公報参照)。その単結晶化した層に於ける格子定数は基板を構成する単結晶のそれに近いものとなる。接合界面に近い緩衝層の内部領域に於いてもこの単結晶化した層を「種結晶」として非晶質層が単結晶層に変化する。層厚の増加に伴い格子定数は徐々に緩衝層を構成する材料の本来の結晶の格子定数に近づいていく。

[0022]

非晶質緩衝層上に結晶性の優れた単結晶層を積層させる必要がある場合には、 少なくとも非晶質緩衝層の基板との接合面とは反対側の緩衝層表面近傍では、緩 衝層を構成する材料の本来の結晶の格子定数を有する結晶層に変化しているのが 好ましい。しかる後、高温度で成膜すれば結晶性に優れた単結晶層が得られる。

高温環境に於いて都合良く均一に単結晶層に変換されるか否かは非晶質緩衝層の層厚に依存する。非晶質緩衝層の層厚が約1~2nm未満の極薄膜では、高温環境下に該緩衝層が暴露された場合、該緩衝層の内部は単結晶の基板の影響を受けてほとんど単結晶層に変換する。しかも、その単結晶層の格子定数は基板結晶のそれに近いものであり、この様な基板結晶と同等の格子定数の緩衝層上にさらにエピタキシャル層を積層しようとしても、基板との間の格子ミスマッチを充分に緩和するには至らない。結局のところ、基板上に直接堆積するのと同様の結果を招くのみであって、ミスマッチの影響によりミスフィット転位等の結晶欠陥密度が高い粗悪な結晶層となる。

また、非晶質緩衝層の層厚が約50nmを越える層厚となると、アズーグロー

ン状態でも非晶質層内での多結晶体の発達が顕著となる。多結晶体が非晶質内に混在すると、非晶質層内での結晶組織が不均一となり、従って格子ミスマッチを緩和する作用が不均一となり好ましくない。また、アズーグローン状態で既に存在する多結晶体により緩衝層の単結晶化が阻害され、時として緩衝層の表面に露呈する多結晶体は、画一的な配向性をもった単結晶層の成長を妨げる不都合がある。緩衝層の層厚はアズーグローン状態で多結晶体の混在が極めて少なく、且つ緩衝層構成材料に固有の格子定数を有する単結晶層が形成される約5nmから約50nm程度が適する。

[0023]

本発明では、上記の低温で成長させたBP系非晶質層上に更に、BP系材料か らなる単結晶層を重層させ、非晶質層とその上の単結晶層とから緩衝層を構成し ても良い。アズーグローン状態で非晶質を主体としてなるBP系低温緩衡層は、 GaP等の基板結晶との間の格子ミスマッチを緩和して、結晶性の優れたエピタ キシャル層をもたらすのに効果を発揮する。即ち、BP系材料からなる非晶質緩 衝層は、単結晶基板との格子ミスマッチを緩和して、ミスフィット転位等の結晶 欠陥の密度が小さく結晶性に優れたBP単結晶層を積層するに適する下地層とし て作用する。結晶性の優れたBP系単結晶層を下地層として、その上に下地層の 結晶性の良好さを受け継いだ結晶性に優れた窒化リン化ガリウム単結晶層を積層 させることができる。例えば、リン化硼素(BP)からなる非晶質緩衝層と、そ の上に同じくリン化硼素からなる単結晶層とからなる、二重積層構造の緩衝層を 構成する。この二重積層構造の緩衝層の上に堆積させるリン化硼素系単結晶層は 、非晶質層の場合と同じくトリメチルホウ素((C_2H_5) $_3B$)/フォスフィン (PH_3) /水素 (H_2) を原料ガスとするMOCVD法等により成膜できる。非 晶質層又は単結晶層のリン化硼素を成膜する時に、n形或いはp形不純物をドー ピングして、n形またはp形の導電性を有する緩衝層を形成することができる。 複数の層から緩衝層を構成する場合、緩衝層を構成する各層の導電形は一致させ るのが望ましい。

[0024]

本発明では、上記の如くのBP系材料からなる緩衝層を介して積層した窒化リ

・ン化ガリウム($GaN_{1-X}P_X$: 0 < X < 1)単結晶層を下部クラッド層として用いて単一異種(single-heteros:SH)接合型の発光部構造を構成することができる。例えば、p形リン化硼素からなる緩衝層上に積層させたp形 $GaN_{0.97}P_{0.03}$ 単結晶層からなるクラッド層と、n形窒化ガリウム・インジウム($Ga_YIn_{1-Y}N$)発光層とからは、pn接合型シングルヘテロ構造の発光部構造が構成される。緩衝層をなすリン化硼素(BP)は閃亜鉛鉱型の立方晶結晶であるため、その上には立方晶の $GaN_{1-X}P_X$ を奇麗に成膜することができる。閃亜鉛鉱型のリン化硼素(BP)系結晶では、六方晶(hexagonal)系のGaNに比較すれば、バンド構造上、容易にp形結晶層が得られる(特開平2-275682号公報参照)。従って、BP系材料で緩衝層を構成すれば、その上に容易にp形の $GaN_{1-X}P_X$ 単結晶層が成膜でき、pn接合型のシングルヘテロ接合発光部構造を得るのには都合がよい。また、BP系緩衝層上の $GaN_{1-X}P_X$ クラッド層とそれとは反対の導電形の $GaN_{1-X}P_X$ 発光層とからなるシングルヘテロ接合の発光部構造の例が挙げられる。

[0025]

また、本発明では、BP系緩衝層を介して積層した窒化リン化ガリウム(GaN $_{1-X}$ P $_{X}$: 0 < X < 1)単結晶層を下部クラッド層として用いてダブルへテロ(DH)接合構造の発光部構造を構成することもできる。GaN $_{1-X}$ P $_{X}$ (0 < X < 1)単結晶層を含むダブルヘテロ接合型の発光部構造は、n形或いはp形のGaN $_{1-X}$ P $_{X}$ 層を下部クラッド層とし、窒化ガリウム・インジウム層(Ga $_{Y}$ In $_{1-Y}$ N:0 \le Y \le 1)を発光層とし、また、下部クラッド層とは反対の導電形の窒化アルミニウム・ガリウム(A1 $_{Z}$ Ga $_{1-Z}$ N:0 \le Z \le 1)層を上部クラッド層として構成することができる。この例に於いて、発光層を下部クラッド層であるGaN $_{1-X}$ P $_{X}$ 層と良好な格子整合を果たすGa $_{Y}$ In $_{1-Y}$ N(0 \le Y \le 1)とすれば、高強度の発光をもたらすヘテロ接合発光部構造として有効に利用できる。例えば、GaN $_{0.95}$ P $_{0.05}$ (a = 4.557Å)の下部クラッド層と、この層と格子整合を果たすガリウム組成比(= Q)を0.1%(Q=0.10)とする立方晶のGa $_{0.10}$ In $_{0.90}$ Nからなる発光層とを含む発光部構造が例示できる。また、GaN $_{0.99}$ P $_{0.01}$ 層とGa $_{0.96}$ In $_{0.04}$ N層とからなるヘテロ接合を具

. 備したヘテロ接合発光部構造が例示できる。例示した何れの発光部構造の構成に 於いても、良好な格子整合性を有する発光層は、結晶性の優れた発光層となり、 従って、高強度の発光をするIII族窒化物半導体発光素子となる。

[0026]

SH接合の場合の発光層となる $GaN_{1-X}P_X$ (0 < X < 1) 単結晶層は、緩衝層を構成するBP系材料との格子ミスマッチ度 (Δ) が小さい程良質な結晶層が得られる。ちなみに、緩衝層と $GaN_{1-X}P_X$ 単結晶層との間に格子ミスマッチが無く、双方が格子整合の関係にある場合には、格子ミスマッチ度はO (零) (即ち、 $\Delta=0$) である。格子ミスマッチ度 (Δ) を約 ± 1 %以下、更に、好ましくは ± 0 . 4%以下にすると、特に結晶性の優れた $GaN_{1-X}P_X$ (0 < X < 1) 単結晶層が得られる。緩衝層と $GaN_{1-X}P_X$ 単結晶層との格子ミスマッチ度は、緩衝層の格子定数を基準にして求められる。この場合、緩衝層より $GaN_{1-X}P_X$ 単結晶層の格子定数が大きい場合には、格子ミスマッチ度は正値となる。格子定数が逆の大小関係にある場合は、格子ミスマッチ度は負値として与えられる。

[0027]

立方晶の窒化硼素(BN)の格子定数が3.615Åであることから(末松安晴著、「光デバイス」、28頁参照)、BP $_{X}$ N $_{1-X}$ 単結晶の格子定数 (a_1) は次の (2) 式で表される。

$$a_1(A) = 3.615 + 0.923 \cdot X \cdot \cdot \cdot \cdot (2)$$

一方、立方晶の窒化リン化ガリウム($GaN_{1-X}P_X: 0 < X < 1$)の格子定数 (a_2) はベガード則を基として、次の (3) 式より算出される。

$$a_{2}(A) = 4.510 + 0.940 \cdot X \cdot \cdot \cdot \cdot (3)$$

例えば、リン組成比(X)を0.99とする $\mathrm{BP}_{0.99}\mathrm{N}_{0.01}$ の格子定数(a_1)は(2)式より4.530 Åとなる。格子定数4.530 Åに対し $\pm0.4\%$ 以内の格子ミスマッチ度(Δ)を与えるのは、(1)式より格子定数(a_2)を4.512 Å以上で4.548 Å以下とする $\mathrm{GaN}_{1-\chi}\mathrm{P}_{\chi}$ である。(3)式から、この範囲の格子定数(a_2)を与えるのは、リン組成比(X)を0.2%以上で4.0%以下とする $\mathrm{GaN}_{1-\chi}\mathrm{P}_{\chi}$ である。即ち、 $\mathrm{BP}_{0.99}\mathrm{N}_{0.01}$ 緩衝層上

に、リン組成比(X)を0.2%以上で4%以下とする $GaN_{1-X}P_X$ 単結晶層を積層した構成にすれば良質な結晶層からなるSH構造或いはDH構造の発光部構造が構成できる。

[0028]

上記のBP $_X$ N $_{1-X}$ 3元混晶に比較すれば、リン化硼素は 2元化合物であり、MOCVD法等の気相成長手段により簡便に成膜できる。即ち、より容易に本発明の緩衝層を形成することができる利便性がある。(3)式に依れば、 GaN_{1-X} P $_X$ の格子定数(a_2)はリン組成比(X)が 3%(X=0.03)の時に、上記の如く単量体のリン化硼素(BP)と同一の格子定数(a=4.538Å)となる。リン組成比(X)を 1%(X=0.01)以上で 5%(X=0.05)以下とする窒化リン化ガリウム(GaN_{1-X} P $_X$: 0.01 \leq X \leq 0.05)の格子定数は 4.519Å(X=0.010時)以上で 4.557Å(X=0.050時)以下の範囲内となる。リン組成比(X)をこの範囲に規制すれば、緩衝層を構成する BPとの格子のミスマッチ度が約 0.4%以内に抑制されるため、格子ミスマッチに起因する転位等の結晶欠陥密度が小さく結晶性に優れた GaN_{1-X} P $_X$ 单結晶層を得ることができる。

[0029]

【作用】

本発明のリン化硼素材料からなる緩衝層は、基板である単結晶材料と緩衝層上に設ける窒化リン化ガリウム($GaN_{1-X}P_X:0< X< 1$)との格子のミスマッチ度を緩和し、結晶欠陥密度の小さな結晶性に優れた $GaN_{1-X}P_X$ 系下部クラッド層をもたらす作用を発揮する。また、BP系材料から構成された緩衝層を介することにより成膜された結晶性に優れる $GaN_{1-X}P_X$ 系下部クラッド層上には、その良好な結晶性を受け継いで良質の結晶性を有する発光層等が積層できるため、高強度の発光が可能な発光部構造をもたらす作用を有する。

[0030]

特に、本発明の非晶質から構成されるBP系緩衝層は、単結晶基板材料との格子のミスマッチ度を緩和するのに特に有効に作用する。

[0031]

また、非晶質層と結晶層の積層体からなる B P 系緩衝層を使用すれば、基板との格子のミスマッチ度を緩和して、さらに緩衝層と格子整合した結晶欠陥密度の少ない結晶性に優れた良質の窒化リン化ガリウム($GaN_{1-X}P_X$)単結晶層をもたらす作用を有する。

[0032]

本発明の III族窒化物半導体発光素子は、発光部の結晶性の良好さを反映して、高強度の発光を発揮するシングルヘテロ接合構造またはダブルヘテロ接合構造 のいずれの発光部構造であっても、同様の効果を発揮する。

[0033]

本発明のIII族窒化物半導体発光素子では、BP系緩衝層との格子ミスマッチ度を±1%以内とする窒化リン化ガリウム単結晶層は、結晶性に優れる結晶層からなるシングルヘテロまたはダブルヘテロ接合構造の発光部をもたらすのに寄与する。

[0034]

特に、BP緩衝層との格子ミスマッチ度を±0.4%以下とすることにより、 さらに良好な結晶性を得ることが可能となり、より強い発光強度を発揮させるこ とができる。

[0035]

【実施例】

以下、本発明に係わる III族窒化物半導体発光素子について、実施例を基に詳細に説明する。

(実施例1)

図1は窒化リン化ガリウム結晶層を備えたシングルヘテロ(SH)構造の発光 部構造を有する窒化ガリウム(GaN)系青色LEDの平面模式図である。また 、図2は図1に示す窒化ガリウム(GaN)系青色LEDの積層構造を示すため の図であって、図1の線A-A'に沿った断面模式図である。

[0036]

SH構造のシングルヘテロ接合の発光部構造12を具備したエピタキシャル積 層構造体は、硼素(B)が添加された面方位(100)のp形シリコンからなる 単結晶基板1の表面に、次の(1)ないし(3)項に記す各気相成長法によって 積層させた層で構成した。即ち、

- (2) 次に、上記のp形BP低温緩衝層2の上に、トリメチルガリウム((CH_3) $_3$ Ga)/アンモニア(NH_3)/ホスフィン(PH_3)/水素(H_2)の混合ガスを原料ガスとして、ジメチル亜鉛((CH_3) $_2$ Zn)をZnドーピング源とするMOCVD法により、リン組成比を3%(x=0.03)とする閃亜鉛鉱結晶型のZnドープp形GaN $_{0.97}$ P $_{0.03}$ 単結晶層からなる下部クラッド層3を成膜した。、成膜温度は約950C、膜厚は約 2.0μ mとし、キャリア濃度は約 2×10^{18} cm $^{-3}$ とした。
- (3) 最後に、上記の下部クラッド層3の上に、トリメチルガリウム((C $_{13}$) $_{3}$ Ga)/シクロペンタジエニルインジウム(I)(($_{5}$ H $_{5}$ In(I)) /アンモニア(NH $_{3}$)/水素(H $_{2}$)を原料ガスとして、インジウム(In)組成比を約3%($_{10}$ C の3)とするn形窒化ガリウム・インジウム混晶(Ga $_{10}$ C の3)を常圧MOC V D法により成膜した。成膜温度は880℃で、膜厚は約0.5 $_{10}$ C mとした。

p n 接合型の S H 接合の発光部構造 1 2 は、上記の p 形 G a N_{0.97} P_{0.03} 単結晶層からなる下部クラッド層 3 と、 n 形 G a _{0.97} I n_{0.03} N 層からなる発光層 4 から構成した。

[0037]

アズーグローン状態で非晶質であった低温緩衝層2の単結晶基板1との接合界 面近傍では、上記の(2)及び(3)に記すエピタキシャル成長層の気相成長を 行う過程で、シリコン単結晶に近似する格子定数を有する単結晶層が発達する。 単結晶基板1との接合界面から少し離れた場所には、結晶粒が発生する。低温緩 ・ 衝層、2の単結晶基板 1 との接合面と反対の表面近傍層では、この結晶粒を「種」 (成長核)として非晶質層が単結晶層へと変化する。従って、低温緩衝層 2 の単結晶基板 1 との接合界面と反対側の表面の格子定数 (a)は、この成長様式を勘案して a = 4.538Åとなる。また、G a N_{0.97} P_{0.03}単結晶層からなる下部 クラッド層 3 の格子定数は前記の関係式 (3)から4.538Åとなる。これらの格子定数を基に、各層間の格子ミスマッチ度 (Δ)を計算すると次の如くとなる。

(イ)BP低温緩衝層 $2 \ge GaN_{0.97}P_{0.03}$ 下部クラッド層 3 の表面部分との、BP結晶を基準とした格子ミスマッチ度(Δ)は 0 (零)となる(即ち、格子整合関係にある)。

また、ベガード則を適用すれば立方晶の $Ga_{0.97}$ $In_{0.03}$ Nの格子定数は4.5 2 4 Åと算出される。

(ロ)従って、 $GaN_{0.97}P_{0.03}$ 単結晶(a=4. 538Å)からなる下部クラッド層3と立方晶の $Ga_{0.97}In_{0.03}N$ (a=4. 524Å)発光層4とでは、 $GaN_{0.97}P_{0.03}$ の格子定数を基準にして、格子ミスマッチ度(Δ)は-0. 3%となる。

[0038]

一般にサファイア基板上に窒化ガリウム(GaN)系低温緩衝層を介して設けた従来のGaN系結晶層からなるクラッド層の転位密度は、おおよそ 5×10^8 $\sim2\times10^9$ c m $^{-2}$ 程度である(Mater. Res. Soc. Symp. Proc. , Volume 395 Mater.Res. Soc. 1996 P.889 ~895 参照)。

一方、透過型電子顕微鏡(TEM)を利用した一般的な断面TEM法観察に依れば、本実施例に記載の下部クラッド層3をなすp形 $GaN_{0.97}P_{0.03}$ 単結晶層の転位密度は、BP低温緩衝層2と格子整合を保っているので、約 10^5 c m $^{-2}$ ~約 10^6 c m $^{-2}$ となっているのが認められた。格子ミスマッチ度からすれば、シリコン単結晶基板1とBP低温緩衝層2との間の格子ミスマッチ度が最大である。しかし、本実施例に記す如く、低温で成長したアズーグローン状態で非晶質を主体とするBPによって緩衝層を構成すれば、非晶質体の格子不整合緩和作用により格子ミスマッチ度を縮小して、クラッド層等の発光部を構成するのに適し

た表面状態を得ることができる。この緩衝層上にクラッド層を形成すれば、転位 密度の低い結晶性に優れた単結晶層が得られる。このようにして得られた下部ク ラッド層3の上に、発光層4を形成すれば、発光層の転位密度も同程度に低減さ れており、本発明に依れば結晶欠陥密度が小さい良質の結晶層からSH接合の発 光部構造12が構成されることを示している。

[0039]

周知のフォトリソグラフィー(写真食刻)技術を利用して、SH接合の発光部構造12の最表層の発光層4上には、金(Au)からなる直径約130μmの円形のn形オーミック電極6を形成した。また、シリコン単結晶基板1の裏面のほぼ全面には、アルミニウム(A1)からなるp形オーミック電極7を形成して、

III族窒化物半導体発光素子20とした。然る後、シリコン単結晶基板1の[1 1 0]方向の明瞭な劈開性を利用して、n型、p型オーミック電極6、7が形成された積層構造体を一般的なスクライブ手段により個別素子(チップ)に分割した。チップの平面形状は一辺を約350μmとする正方形とした。

[0040]

n型、p型オーミック電極6、7に順方向の動作電流を流通させ、下記の発光 特性を得た。

- (A) 発光波長=410 nm
- (B) 発光輝度=0.4 cd (順方向電流=20mA)
- (C) 順方向電圧=3.6 V (順方向電流=20mA)
- (D) 逆方向電圧=20V以上(逆方向電流=10 µ A)

本実施例の如く、結晶性に優れた窒化リン化ガリウム層を利用してpn接合型のシングルヘテロ接合発光部構造が構成できるため、特に、高強度の発光を呈する III族化合物半導体発光素子が提供できる。

[0041]

(実施例2)

本実施例では、窒化リン化ガリウム単結晶層を具備するダブルヘテロ(DH) 構造の発光部構造を備えた III族窒化物半導体発光素子を例にして本発明の内容 を説明する。 図3は、本発明に係わるDH構造の発光部構造を備えた積層構造体を基に構成 した窒化ガリウム (GaN)系青色LEDの断面模式図である。

図3では図2に記載と同一の構成要素には同一の図番を付して、その説明を省略する。

[0042]

実施例1で使用したのと同じシリコン単結晶基板1上に、BP低温緩衝層2及びその上に $GaN_{0.97}P_{0.03}$ 単結晶からなる下部クラッド層3を積層した。その上に、次の(1)及び(2)項に記す各結晶層を積層させて積層構造体を構成した。

(1) トリメチルガリウム((CH_3) $_3$ Ga)/シクロペンタジエニルインジウム(I)(C_5H_5 In(I))/アンモニア(NH_3)/水素(H_2)を原料ガスとし、常圧MOCVD法により、平均的なインジウム(In)組成比を約6%(Y = 0.06)とするn形窒化ガリウム・インジウム($Ga_{0.94}$ In $_{0.06}$ N)混晶層からなる発光層4を形成した。成長温度は880℃であった。この発光層4は、In組成が異なる複数の相(Iphase)からなる多相構造からなり、層厚は約10nmであった。

多相構造のGaInN層とは、GaInN層から構成された主体相と、該主体層とはインジウム濃度が異なり、主体相内に従属的に散在する主に微結晶体からなる従属相とから構成される結晶層である。

DH接合の発光部構造 62 は、上記 p 形 $GaN_{0.97}P_{0.03}$ 単結晶を下部クラッド層 3 とし、多相構造の $Ga_{0.94}$ $In_{0.06}$ N 層を発光層 4 とし、さらに、n 形GaN gan g

[0043]

上記のように構成した各構成層間の格子ミスマッチ度(△)は以下のとおりであった。

- ・ (イ) 実施例1の場合と同様に、B P低温緩衝層2 とG a $N_{0.97}$ $P_{0.03}$ 単結晶から成る下部クラッド層3 との間のB P結晶を基準とした格子ミスマッチ度(Δ)は0 (零)となる(即ち、格子整合関係にある)。
 - (ロ) $GaN_{0.97}P_{0.03}$ 単結晶(a=4. 538Å)からなる下部クラッド層 3と立方晶の $Ga_{0.94}In_{0.06}N$ (a=4. 538Å)からなる発光層4との間では、 $GaN_{0.97}P_{0.03}$ の格子定数を基準にして、格子ミスマッチ度(Δ)は0(零)となる(即ち、格子整合関係にある)。
 - (ハ) $Ga_{0.94}In_{0.06}N$ (a=4.538Å) 発光層4と立方晶のGaNからなる上部クラッド層5 (a=4.510Å) との間では、 $Ga_{0.94}In_{0.06}N$ の格子定数を基準にして、格子ミスマッチ度 (Δ) は-0.6%となる。

実施例1と同様にBPからなる低温緩衝層2とGa $N_{0.97}$ P $_{0.03}$ 単結晶層からなる下部クラッド層3との格子ミスマッチ度は0(零)、即ち、格子整合の関係となっている。併せて、本実施例では、Ga $N_{0.97}$ P $_{0.03}$ 単結晶層からなる下部クラッド層3とGa $_{0.94}$ I $_{0.06}$ Nからなる発光層4との格子のミスマッチも0となっており、格子不整合に起因する結晶欠陥の少ない発光層4が形成できる。

[0044]

[0045]

実施例1と同様に周知のフォトリソグラフィー(写真食刻)技術を利用して、 積層構造体の最表層の上部クラッド層5の上に金(Au)からなる直径を約13 0μmとする円形のn形オーミック電極6を形成した。シリコン単結晶基板1の 裏面のほぼ全面には、アルミニウム(A1)からなるp形オーミック電極7を形成して III族窒化物半導体発光素子30とした。次に、シリコン単結晶基板1の [1.10] 方向の劈開性を利用して、n型、p型オーミック電極 6、7が形成された積層構造体を、一般的なスクライブ手段により個別素子(チップ)に分割した。チップの平面形状は一辺を約350μmとする正方形とした。

[0046]

n型、p型オーミック電極6、7に順方向に動作電流を流し、下記の発光特性を得た。

- (A) 発光波長=430 nm
- (B) 発光輝度=0.8 cd (順方向電流=20mA)
- (C) 順方向電圧=3.8 V (順方向電流=20mA)
- (D) 逆方向電圧=20 V以上(逆方向電流=10μA)

本実施例のような積層構成に依れば、BP低温緩衝層との良好な格子整合性から、結晶性に優れる窒化リン化ガリウム層をクラッド層として利用でき、且つまた、そのクラッド層と格子整合する結晶性に優れた窒化ガリウム・インジウム層を発光層として利用して、pn接合型DH接合発光部構造が構成できる。このため特に高強度の発光を呈する III族化合物半導体発光素子を提供することができる。

[0047]

(実施例3)

本実施例では、2重の積層構造からなる緩衝層上に積層させた窒化リン化ガリウム単結晶層を具備したDH接合発光部構造を備えた青色 III族窒化物半導体発光素子を例にして本発明の内容を説明する。

[0048]

図4は、本発明に係わるDH構造の発光部構造を備えた積層構造体を基に構成 した窒化ガリウム系LEDの断面模式図である。図4に於いて、図1に記載と同 一の構成要素については同一の図番を付して、その説明を省略する。

[0049]

先ず、シリコン単結晶基板1上に、実施例1に記載の成長条件でリン化硼素(BP)からなる低温緩衝層2を成膜した。然る後、低温緩衝層2上に、亜鉛(Zn)ドープのp形リン化硼素(BP)結晶層からなる結晶質緩衝層8を積層した

。 B.Pからなる結晶質緩衝層 8 は、実施例 1 に記載のMOCVD気相成長手段を利用して9 8 0 ℃で成長させた。結晶質緩衝層 8 のキャリア濃度は約 2 × 1 0 ¹⁸ c m ⁻³とし、また層厚は約 0 . 8 μ m とした。本実施例では、これら低温緩衝層 2 及び上記の如くより高温で成長させた結晶質緩衝層 8 との重層構造から緩衝層 9 を構成しているのが特徴である。重層構造の緩衝層 9 上には、実施例 2 に記載の結晶層の構成からなる p n 接合型ダブルヘテロ接合の発光部構造 3 2 を積層させて、 p n 接合型DH構造のIII族窒化物半導体発光素子 4 0 を形成した。

[0050]

本実施例の積層構成では実施例 1 及び 2 とは異なり、p 形 G a $N_{0.97}$ $P_{0.03}$ 単結晶層からなる下部クラッド層 3 を、低温緩衝層 2 と同一の構成材料である B P で形成した結晶質緩衝層 8 の上に堆積している。ここで、B P 単結晶からなる結晶質緩衝層 8 と G a $N_{0.97}$ $P_{0.03}$ 単結晶層からなる下部クラッド層 3 とは一致した格子定数を有する。従って、重層した緩衝層 9 を構成する B P 単結晶層からなる結晶質緩衝層 8 の上には、特にミスフィット転位等の結晶欠陥の密度が小さい良質の G a $N_{0.97}$ $P_{0.03}$ 単結晶層がもたらされることとなる。

[0051]

実施例2と同様に周知のフォトリソグラフィー(写真食刻)技術を利用して、 積層構造体の表裏面にAuのn型オーミック電極6を形成し、またAlからなる p型オーミック電極7を形成して III族窒化物半導体発光素子40を形成した。 n型, p型オーミック電極6、7に順方向に動作電流を流したところ、下記の発 光特性が得られた。

- (A) 発光波長=430 nm
- (B) 発光輝度=1.0 cd (順方向電流=20mA)
- (C) 順方向電圧=3.7 V (順方向電流=20mA)
- (D) 逆方向電圧=20 V以上(逆方向電流=10μA)

BPからなる非晶質低温緩衝層とBP単結晶からなる結晶質緩衝層とを重層させた、重層構造から緩衝層を構成したので、特に、結晶性に優れた窒化リン化ガリウム層が得られ、それをクラッド層として利用してpn接合型DH接合発光部構造を構成したため、上記の様な高い発光輝度の III族窒化物半導体発光素子が

得られる結果となった。

[0052]

(実施例4)

本実施例では、シリコン単結晶基板上にBP緩衝層を介して積層した窒化リン 化ガリウム単結晶層を具備してなるDH接合の発光部構造を備えた緑色 III族窒 化物半導体発光素子を例にして本発明の内容を説明する。積層構造の構成は実施 例3の図4と同様である。

[0053]

実施例3と同様に、シリコン単結晶基板1の上にBPの非晶質の低温緩衝層2とBPの結晶質緩衝層8からなる二重構造の緩衝層9を設け、その上に下部クラッド層3としてリン組成比を5%(X=0.05)とする $GaN_{0.95}P_{0.05}$ 単結晶層を積層した。次に、 $GaN_{0.95}P_{0.05}$ 単結晶層からなる下部クラッド層3の上に、発光層4として平均的なインジウム組成比を10%(Y=0.10)とするSiF-プのn形 $Ga_{0.90}In_{0.10}N$ 結晶層を積層した。この $Ga_{0.90}In_{0.10}N$ 発光層4のキャリア濃度は約8×10 17 cm $^{-3}$ とし、その層厚は約20nmとした。発光層4上には、実施例3と同じくn形窒化ガリウム(GaN)層からなる上部クラッド層5を積層した。この上部クラッド層5のキャリア濃度は約2×10 17 cm $^{-3}$ 、層厚は約0.1 μ mとした。従って、このpn接合型DH接合の発光部構造42は、n形 $GaN_{0.95}P_{0.05}$ 層/n形 $Ga_{0.90}In_{0.10}$ N層/p形GaN

[0054]

格子ミスマッチ度の観点から本実施例の積層系を記述すると次の如くとなる。

- (イ) BP低温緩衝層2とBP結晶質緩衝層8との格子ミスマッチ度(△)は0(零)となる(即ち、格子整合関係にある)。
- (ロ) B P結晶質緩衝層 8 と G a $N_{0.95}$ $P_{0.05}$ 単結晶下部クラッド層 3 との格子のミスマッチ度は、B P結晶質緩衝層 8 を基準として 0.4% となる。
- (ハ) $GaN_{0.95}P_{0.05}$ 単結晶(a=4. 557Å)からなる下部クラッド層 3と立方晶の $Ga_{0.90}In_{0.10}N$ (a=4. 557Å)からなる発光層 4との間の格子ミスマッチ度(Δ) は、 $GaN_{0.95}P_{0.05}$ の格子定数を基準にして、0(

零)となる(即ち、格子整合関係にある)。

(二) $Ga_{0.90}In_{0.10}N$ (a=4.557Å) からなる発光層 4 と立方晶の GaN からなる上部クラッド層 5 (a=4.510Å) との間の格子ミスマッチ 度は、 $Ga_{0.90}In_{0.10}N$ の格子定数を基準にして、1.0% である。

本実施例では、下部クラッド層 3 の G a $N_{0.95}$ $P_{0.05}$ 単結晶層と、発光層 4 の G a $_{0.90}$ I n $_{0.10}$ N 単結晶層との格子のミスマッチ度を 0 (零)として、格子不整合に起因する結晶欠陥の少ない発光層 4 を形成できる積層構造とした。このため、断面 T E M 法観察に依れば、G a $_{0.90}$ I n $_{0.10}$ N 発光層 4 の転位密度は約 2 × 1 0 5 c m $^{-2}$ 程度に低下しているのが認められた。

[0055]

実施例2と同様に周知のフォトリソグラフィー(写真食刻)技術を利用して、 図4に示す如く、積層構造体の表裏面にAuのn型オーミック電極6及びAlの p型オーミック電極7を形成して緑色LEDとした。n型,p型オーミック電極 6、7に順方向に動作電流を流したところ、下記の発光特性が得られた。

- (A) 発光波長=512 nm
- (B) 発光輝度=1.6 cd (順方向電流=20mA)
- (C) 順方向電圧=3.7 V (順方向電流=20mA)
- (D) 逆方向電圧=20 V以上(逆方向電流=10μA)

BPの低温成長緩衝層とBPの高温成長結晶質緩衝層とを重層させた構造の上に、結晶性に優れた窒化リン化ガリウム下部クラッド層と、該下部クラッド層と格子整合をする発光層を堆積させ、その上に格子ミスマッチ度の小さなGaNからなる上部クラッド層を堆積させてpn接合型DH接合発光部構造を構成したため、上記の様な高い発光輝度のIII族窒化物半導体発光素子が得られた。

[0056]

(実施例5)

本実施例では、導電性のGaP基板上に、BP緩衝層を介して積層した窒化リン化ガリウム発光層を具備してなるSH接合の発光部構造を備えた、青色 III族窒化物半導体発光素子を例にして本発明の内容を説明する。なお、発光素子の積層構造の順序は、図2に示す実施例1の場合と同様である。

[0057]

本実施例では、上記の実施例1乃至4とは異なり、単結晶基板21として硫黄(S)を添加したn形リン化ガリウム(GaP)単結晶を利用した。面方位を(100)とするn形GaP単結晶基板21上には、次の(1)乃至(3)項に記す各気相成長層を積層させて、pn接合型SH接合の発光部構造52を構成した(図2参照)。

- (3) 次いで、上記下部クラッド層 2 3 の上に、発光層 2 4 としてトリメチルガリウム(CH_3) $_3$ G a / トリメチルインジウム($(CH_3)_3$ I n)/アンモニア(NH_3)/水素(H_2)を原料ガスとして、常圧MOC V D法によりインジウム(I n)組成比が約 3 %(Y = 0.03)のMg ドープ p 形窒化ガリウム・インジウム($Ga_{0.97}$ I $n_{0.03}$ N)層を形成した。成長温度は 8 8 0 $\mathbb C$ で、層厚は約 0.2 μ m とした。

従って、p n接合型SH接合の発光部構造 5 2 は、上記の n形 G a $N_{0.97}$ $P_{0.03}$ 単結晶層を下部クラッド層 2 3 とし、上記 p形 G a 0.97 I n 0.03 N 層を発光層 2 4 として構成されたことになる。

[0058]

単結晶基板21としたGaPの格子定数aは5.450Åである(前記の「I

II- V族化合物半導体」(株)培風館発行、148頁参照)。これを基に算出される本実施例の積層構造の格子ミスマッチ度(Δ)は以下の如くである。

- (イ) BP低温緩衝層 $22 \times GaN_{0.97}P_{0.03}$ 単結晶からなる下部クラッド層 $23 \times Co$ 格子ミスマッチ度 (Δ) は、BP低温緩衝層を基準として、O(零)となる(即ち、格子整合関係にある)。
- (ロ) 下部クラッド層 23 の $GaN_{0.97}P_{0.03}$ (a=4. 538Å) と発光層 24 の立方晶 $Ga_{0.97}In_{0.03}N$ (a=4. 524Å) とでは、 $GaN_{0.97}P_{0.03}$ の格子定数を基準にして、格子ミスマッチ度 (Δ) は-0. 3%となる。

[0059]

周知のフォトリソグラフィー(写真食刻)技術を利用して、図2に示す如く 実施例1とは上下反対に、積層構造体の表裏面にA1のp型オーミック電極7及 びAuのn型オーミック電極6を形成して、いわゆるpサイドアップ (side up)型の青色LEDとした。n型、p型オーミック電極6、7に順方向に動作電 流を流したところ、下記の発光特性が得られた。

- (A) 発光波長=408 nm
- (B) 発光輝度=0.4 cd (順方向電流=20mA)
- (C) 順方向電圧=3.7 V (順方向電流=20mA)
- (D) 逆方向電圧=20 V以上(逆方向電流=10μA)

BP低温緩衝層を介して得られる結晶性の優れた窒化リン化ガリウム単結晶層を下部クラッド層とし、また、当該下部クラッド層との格子ミスマッチ度を±0.4%以内に抑えた発光層とからSH接合の発光部構造を構成したため、上記の様な発光特性に優れた III族窒化物半導体発光素子が得られた。

[0060]

(比較例)

図5に示す構成からなる従来の青色の III族窒化物半導体素子を作製して、本発明に係わるIII族窒化物半導体素子と発光特性を比較した。

[0061]

本比較例では、上記の実施例1乃至実施例5とは異なり、基板101として絶縁性の(0001) (C面) ーサファイア(アルミナ単結晶)を使用とした。サ

ファイアの基板101上には、次の(1)乃至(3)項に記す各気相成長層を順 次積層してpn接合型DH接合の発光部構造42を構成した(図5参照)。

- (1) トリメチルガリウム((CH_3) $_3$ Ga)/アンモニア(NH_3)/水素(H_2)を原料ガスとして、減圧MOCVD法により、アンドープ窒化ガリウム(GaN)からなる低温緩衝層 102を成長させた。成長温度は 420 C とし、層厚は約 17 n m とした。
- (2) 上記低温緩衝層 102の上に、ジシラン(Si_2H_6)をSiドーピング源としてMOCVD法により、ウルツ鉱結晶(wurtzite)型の六方晶のSiドープn形Ga N 単結晶層からなる下部クラッド層 103 を成長させた。成長温度は約1050 C とし、層厚は約3. 0 μ m、キャリア濃度は約 3×10^{18} c m -3 とした。
- (3) 上記下部クラッド層103の上に、トリメチルガリウム((CH_3) $_3G$ a)/トリメチルインジウム((CH_3) $_3I$ n)/アンモニア(NH_3)/水素(H_2)を原料ガスとして、常圧MOCVD法により、インジウム(In)組成比を約3%(Y = 0.03)とするn形窒化ガリウム・インジウム混晶(Ga_0 . 97 $In_{0.03}$ N)層を発光層104として成長させた。成長温度は880℃とし、層厚は約0.1 μ mとした。
- (4) 次いで、上記発光層104の上に、ウルツ鉱結晶(wurtzite)型の六方晶のMgドープp形Ga N単結晶層を上部クラッド層105として成長させた。成長温度は約1020℃で、層厚は約0.1 μ mとし、キャリア濃度は約 2×10^{17} c m⁻³とした。

このpn接合型DH接合の発光部構造42は、上記のn形GaN単結晶層を下部クラッド層103として、n形Ga_{0.97}In_{0.03}N層を発光層104として、また、p形GaN層を上部クラッド層105として構成した。

[0062]

格子のミスマッチ度の観点から本比較例に記す従来の積層系を記述すると次の 如くとなる。

(イ) GaN低温緩衝層102と<math>GaN下部クラッド層103との格子ミスマッチ度(Δ)は0(零)となる(即ち、格子整合関係にある)。

- (ロ) 六方晶GaN単結晶の下部クラッド層103と六方晶の $Ga_{0.90}$ $In_{0.10}$ N (a軸の格子定数:3.222 Å) からなる発光層104 との格子のミスマッチ度 (Δ) は、GaNの格子定数を基準にして、1.1%であった。
- (ハ) $Ga_{0.90}$ $In_{0.10}$ N (a軸の格子定数:3.222Å) からなる発光層 104 と六方晶GaN (a=3.186Å) からなる上部クラッド層105 との格子のミスマッチ度 (Δ) は、GaN の格子定数を基準にして、1.1%であった。

[0063]

従来例の積層構成では、GaN低温緩衝層 102と下部クラッド層 103をなす GaN 単結晶層との格子ミスマッチ度は 0となっているものの、断面 TEM 法 観察に依れば、GaN 下部クラッド層 103 内部の転位密度は約 2×10^9 c m 2 程度に達しているのが認められた。これは、例えば実施例 1 の場合のように、基板結晶との格子ミスマッチ度がより大きいにもかかわらず、BP からなる緩衝層を利用して桁違いに低い結晶欠陥密度の窒化リン化ガリウム単結晶層が得られるのとは対象的である。また、GaN 下部クラッド層 103 内にある転位の多くは、六方晶 $Ga_{0.90}$ $In_{0.10}$ N 発光層 104 及び六方晶 GaN 上部クラッド層 105 を貫通して、上部クラッド層 105 の表面に到達しているのは明らかであった。

[0064]

上記のpn接合型DH接合の発光部構造42を備えた積層構造体に、プラズマエッチング手段によりオーミック電極を設置するための切削加工を施した。然る後、p形GaN上部クラッド層105上にp形オーミック電極106を設けた。また、上記のプラズマエッチングにより露呈されたn形GaN下部クラッド層103の表面上にn形オーミック電極107を設置して、従来型のLEDを構成した。

[0065]

p型, n型オーミック電極106、107に順方向に動作電流を流し、下記の 発光特性を得た。

(A) 発光波長=418 nm

- (B) 発光輝度=0.2 cd (順方向電流=20mA)
- (C) 順方向電圧=4.0 V (順方向電流=20mA)
- (D) 逆方向電圧=15 V以上(逆方向電流=10μA)

発光特性を本発明に係わるLED、特に、実施例1に記載のpn接合型SH接合構造の青色のIII族窒化物半導体発光素子20と比較すると、発光輝度は1/2と低く、且つ順方向電圧も高いものとなった。また、従来型のLEDでは、上部クラッド層105内の貫通転位が密集している領域に対応して、周囲に比較すると強度の高い斑点状の発光スポット(spot)が存在し、発光領域での発光強度の分布は不均一であった。発光スポットは六方晶Ga_{0.90}In_{0.10}Nの発光層104内でインジウム(In)が高転位密度の領域に凝集することにより発生するのが原因であると推察される。

[0066]

【発明の効果】

本発明の III族窒化物半導体発光素子は、リン化硼素系緩衝層との良好な格子整合性を保った結晶性に優れた窒化リン化ガリウム(GaN_{1-X}P_X)結晶層を利用して、発光部を構成できるため、発光強度の高い III族窒化物半導体発光素子が得られる。

[0067]

特に、リン化硼素系緩衝層を非晶質体から構成すれば、単結晶基板との格子ミスマッチを大幅に緩和して、良好な結晶性を有する窒化リン化ガリウム単結晶層が成長できるため、発光強度に優れる III族窒化物半導体発光素子がえられる。

[0068]

また、リン化硼素系緩衝層を非晶質と結晶質の重層積層構造ら構成すれば、既に結晶性の向上したリン化硼素系単結晶層の上に、良質な結晶性を有する窒化リン化ガリウム単結晶層を載置して発光部が構成できるため、発光強度に優れた I II族窒化物半導体発光素子がもたらされる効果がある。

[0069]

また、発光構造をシングルヘテロ接合構造で構成すれば、簡単な構造で高い発 光強度の III族窒化物半導体発光素子が得られる。

[0070]

さらに、発光構造をダブルヘテロ接合構造で構成すれば、一層高い発光強度の III族窒化物半導体発光素子が得られる効果が奏される。

[0071]

本発明では、BP系緩衝層と窒化リン化ガリウム単結晶層からなるクラッド層の格子ミスマッチ度を±1%以下として、このクラッド層を介してSH或いはDH接合構造の発光部を構成することとした、即ち、格子ミスフィットに起因する結晶欠陥密度が低く、結晶性に優れた窒化リン化ガリウム単結晶層を利用して発光部を構成することとしたので、高い発光強度のIII族窒化物半導体発光素子を得るに効果が奏される。

[0072]

本発明の III族窒化物半導体発光素子において、BP系緩衝層と下部クラッド層との格子ミスマッチ度を±1%以下、特に±0.4%以下とすることにより、結晶欠陥密度が低い結晶性に優れた窒化リン化ガリウム単結晶層を利用して発光部を構成することができるので、高い発光強度の III族窒化物半導体発光素子が得られる効果を奏する。

[0073]

例えば、BP系緩衝層をリン化硼素(BP)から構成し、BP緩衝層を介して成長させる窒化リン化ガリウム単結晶層のリン(P)組成比を1%以上5%以下とすれば、良好な格子の整合性をもった結晶性に優れた窒化リン化ガリウム単結晶層によって発光部を構成することができるので、高い発光強度の III族窒化物 半導体発光素子を簡便に得ることが可能となる。

【図面の簡単な説明】

【図1】

実施例1に記載の III族窒化物半導体発光素子の平面模式図である。

【図2】

図2の線A-A'に沿った断面模式図である。

【図3】

実施例2に記載の III族窒化物半導体発光素子の断面模式図である。

【図4】

実施例3に記載の III族窒化物半導体発光素子の断面模式図である。

【図5】

従来のAlGaInN系ダブルヘテロ接合構造を有する発光素子の断面模式図である。

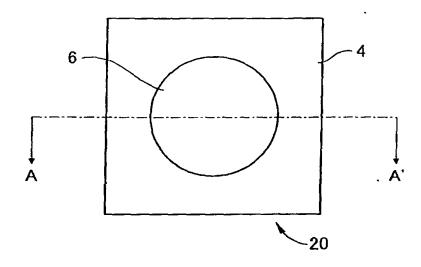
【符号の説明】

- 1,21……単結晶基板
- 2,22……低温緩衝層
- 3,23……下部クラッド層
- 4, 24 ·····発光層
- 5・・・・・上部クラッド層
- 6……n形オーミック電極
- 7·····p形オーミック電極
- 8 · · · · 結晶質緩衝層
- 9 · · · · 緩衝層
- 12,52……シングルヘテロ接合の発光部構造
- 20, 30, 40·····III族窒化物半導体発光素子
- 32,42,62……ダブルヘテロ接合の発光部構造
- 100……発光素子
- 101 … 基板
- 102 ……低温緩衝層
- 103・・・・・下部クラッド層
- 104……発光層
- 105 ……上部クラッド層
- 106……p形オーミック電極
- 107·····n形オーミック電極

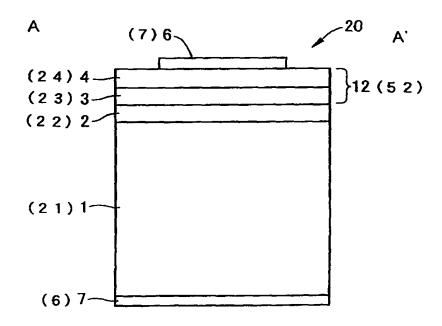
【書類名】

図面

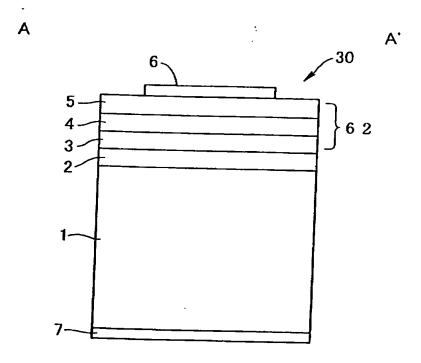
【図1】



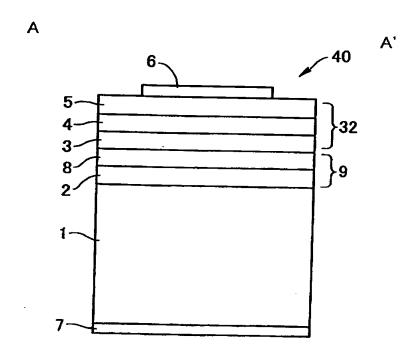
【図2】



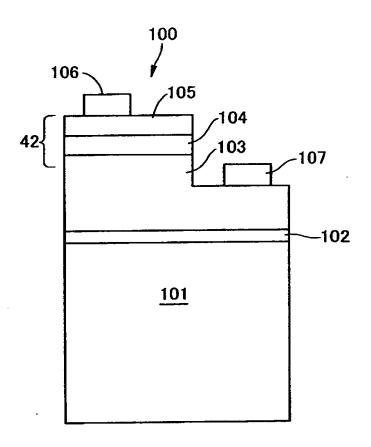
【図3】



【図4】



【図5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 基板結晶との結晶格子の不整合性を回避し、結晶性に優れた窒化リン 化ガリウム系発光構造を使用して高輝度の III族窒化物半導体発光素子を得る。

【解決手段】 基板上にリン化硼素(BP)系緩衝層を介して窒化リン化ガリウム系積層発光構造を形成する。リン化硼素系緩衝層は、低温成長させた非晶質のものとし、基板結晶との格子不整合を解消させるのが好ましい。非晶質緩衝層を形成した後、これを徐々に結晶質に転化して、窒化リン化ガリウム系の発光部と格子整合を保って発光素子を構成する。

【選択図】 図2

認定・付加情報

特許出願の番号 特願2000-188214

受付番号 50000784305

書類名 特許願

担当官 第五担当上席 0094

作成日 平成12年 6月23日

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000002004

【住所又は居所】 東京都港区芝大門1丁目13番9号

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100064908

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ

ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 志賀 正武

【選任した代理人】

【識別番号】 100108578

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ

ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 高橋 詔男

【選任した代理人】

【識別番号】 100089037

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ

ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 渡邊 隆

【選任した代理人】

【識別番号】 100101465

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ

ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】 青山 正和

【選任した代理人】

【識別番号】 100094400

【住所又は居所】 東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ

ル 志賀国際特許事務所

次頁有

認定・付加情報(続き)

【氏名又は名称】

鈴木 三義

【選任した代理人】

【識別番号】

100107836

【住所又は居所】

東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ

ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】

西 和哉

【選任した代理人】

【識別番号】

100108453

【住所又は居所】

東京都新宿区高田馬場3丁目23番3号 ORビ

ル 志賀国際特許事務所

【氏名又は名称】

村山 靖彦

特2000-1882:14,

【書類名】 手続補正書

【提出日】 平成12年 8月 3日

【あて先】 特許庁長官殿

【事件の表示】

【出願番号】 特願2000-188214

【補正をする者】

【識別番号】 000002004

【氏名又は名称】 昭和電工株式会社

【代理人】

【識別番号】 100064908

【弁理士】

【氏名又は名称】 志賀 正武

【手続補正 1】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0019

【補正方法】 変更

【補正の内容】 1

【手続補正 2】

【補正対象書類名】 明細書

【補正対象項目名】 0068

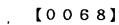
【補正方法】 変更

【補正の内容】 2

【プルーフの要否】 要

[0019]

 $GaN_{1-X}P_X$ (0 < X < 1) 層をクラッド層として発光部を構成するに際しては、リン組成比を発光波長に相応する遷移エネルギーよりも大きな禁止帯幅を与える組成比に設定する必要がある。例えば、波長450nmの青色発光に相応する遷移エネルギーは約2. 75e Vである。また、波長520nmの緑色発光に相応する遷移エネルギーは約2. 38e Vである。従って、青色発光をもたらす発光層については約2. 8e V以上の禁止帯幅を与えるリン組成比(X)を、また、緑色発光をもたらす発光層にあっては約2. 4e V以上の禁止帯幅を与えるリン組成比(X)を有する $GaN_{1-X}P_X$ (0 < X < 1) からクラッド層を構成する必要がある。 $GaN_{1-X}P_X$ の非線形的な禁止耐幅の変化からして(Appl. Phys. Lett. , Vol. 60、No. 20 1992、 $2540 \sim 2542$ 頁参照)、クラッド層として適するのは、例えば青色や緑色発光をもたらす発光層についてはリン組成比(X)を約5%(X \rightleftharpoons 0. 0 5)以下とする $GaN_{1-X}P_X$ である。特に、青色、緑色発光をもたらす発光層に対するクラッド層として好適に利用できるのは、リン組成比(X)を3%以下とする $GaN_{1-X}P_X$ である。



また、リン化硼素系緩衝層を非晶質と結晶質の重層積層構造から構成すれば、 既に結晶性の向上したリン化硼素系単結晶層の上に、良質な結晶性を有する窒化 リン化ガリウム単結晶層を載置して発光部が構成できるため、発光強度に優れた III族窒化物半導体発光素子がもたらされる効果がある。

出願人履歴情報

識別番号

[000002004]

1. 変更年月日

1990年 8月27日

[変更理由] 新規登録

住 所

東京都港区芝大門1丁目13番9号

氏 名 昭和電工株式会社